Umlagerung

von

Stickstoff-Benzyläthern der Aldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

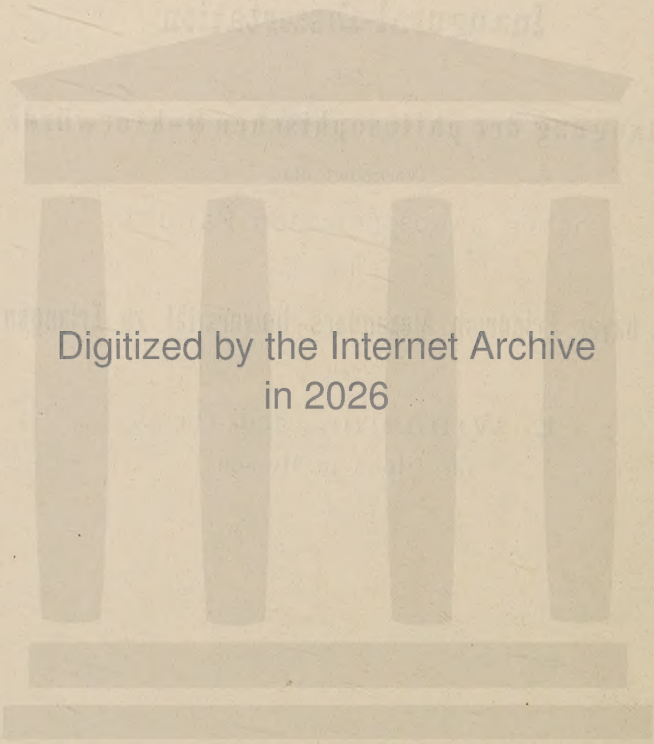
der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

L. Winheim, cand. chem.,
aus Utphe in Hessen.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

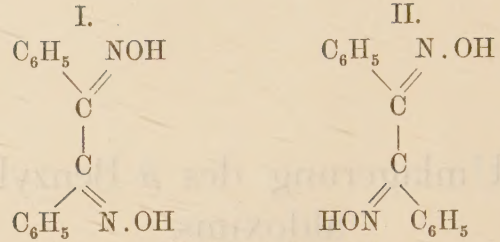

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0284

Zur Umlagerung des β-Benzylanisaldoxims.

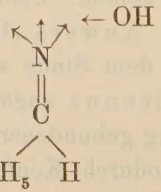
Einleitung.

In den letzten Jahren sind zahlreiche und eingehende Untersuchungen veröffentlicht worden, deren Zweck in der Erforschung der Konstitution der Aldoxime bestand. Vor nicht langer Zeit ist es E. Beckmann gelungen (Ber. XX 2766), aus dem gewöhnlich ölig, flüssigen Benzaldoxim, — von ihm kurz als α-Oxim bezeichnet — durch folgeweise Behandlung mit Schwefelsäure eine isomere, feste Substanz, das Isobenzaldoxim, oder kurz — β-Oxim genannt —, zu erhalten, und deren Eigenschaften regten die Frage an, ob nicht ein polymeres Benzaldoxim vorliege; wie aber Versuche von ihm selbst (Ber. XXII 429) darthun, ist eine derartige Polymerie ausgeschlossen. Beide Verbindungen besitzen vollständig den Charakter von Oximen, und bei zahlreichen Aldoximen sind analoge Isomerieen beobachtet worden. Ihre Erklärung gründete man zum teil auf die Annahme von Strukturisomerie, und als diese nicht mehr ausreichend erschien, griff man zu räumlichen Vorstellungen. Die beiden Benzildioxime werden von V. Meyer und K. Auwers (Ber. XXI 815) als geometrisch isomer in dem Sinne aufgefasst, dass die von van't Hoff-Wislicenus angenommene freie Drehbarkeit zweier einwertig gebundener Kohlenstoffsysteme hier aufgehoben ist, wodurch Konfigurationen entsprechend den Raumformeln



möglich erschienen. Die Isomerie bei den Benzaldoximen auf analoge Weise (Ber. XXI 815) zu erklären, stösst auf Schwierigkeiten, denn hier ist das eine der beiden Kohlenstoffatome durch Wasserstoff ersetzt und darum der Grund zu einer derartigen geometrischen Isomerie nicht gegeben.

Nachdem von E. Beckmann (Ber. XXII 431) der Beweis erbracht war, dass die beiden Oxime alle Eigenschaften besitzen, welche man von normalen Oximen erwarten darf, so liegt nach ihm kein Grund mehr vor, die beiden Verbindungen mit weniger Recht für strukturidentisch zu halten als die beiden Benzildioxime. Er ist ferner der Meinung, dass selbst bei Annahme der Hydroxylgruppen nach den van't Hoff-Wislicenusschen Anschauungen (Ber. XXI 784) das Auftreten von Isomerieen leicht erklärlich sei. Ebenso erklärt er sich die Isomerie strukturidentischer Benzaldoxime, indem er angeführte Betrachtungen von van't Hoff-Wislicenus über doppelt gebundene Kohlenstoffatome auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in folgender Weise ausdehnt: „Das in der räumlich gedachten Formel



durch Doppelbindung festgehaltene Stickstoffatom kann

unter Umständen fünfwertig sein und hat dann noch 3 Valenzrichtungen für Anlagerungen zur Verfügung. Je nachdem die Hydroxylgruppe in der einen oder in der anderen Richtung gebunden wird, dürfen sich Isomerieen zeigen."

Aus dem flüssigen Benzaldoxim wird durch Benzylchlorid ein flüssiger Benzyläther erhalten, welcher nach den ausgeführten Untersuchungen als Sauerstoffäther von der Formel $C_6H_5 - CH = NOC_7H_7$ zu betrachten ist; aus dem festen Oxim resultiert fester Stickstoffäther von der Formel $C_6H_5 - CH - NCH_2C_6H_5$ (O).

Diese isomeren Benzyläther haben vielleicht nach E. Beckmann Analoge in den von V. Meyer und K. Auwers jüngst dargestellten je zwei isomeren Methyläthern des α- und β-Benzildioxims (cfr. Ber. XXI 784, 3510). Unmittelbar aus den vorstehenden Formeln für die Äther der Benzaldoxime ergeben sich für diese selbst die analogen Formeln

$C_6H_5 - C = NOH$ bezw.
$C_6H_5 - C - NH$ (O).

Die Umlagerung von gewöhnlichem, flüssigem Benzaldoxim in das feste Isomere wäre demnach als ein Übergang der normalen, oder α-Gruppe, in eine daraus unter Einwirkung von Säuren leicht entstehende strukturverschiedene β-Gruppe anzusehen.

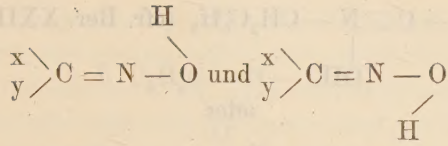
Nach Hantzsch (Ber. XXIII 16) ist die Ursache der Isomerie vielleicht in gewissen Eigenschaften des Stickstoffatoms zu suchen und darin begründet, dass die Valenzen des Stickstoffatoms bei Oximidoverbindungen nicht immer in einer Ebene liegen, vielmehr in sehr vielen Fällen die Hydroxylgruppen durch den verschiedenen Einfluss der mit dem typischen $= C\begin{matrix}x\\y\end{matrix}$-atom

verbundenen Reste eine Ablenkung nach der stärker wirkenden Seite erfährt.

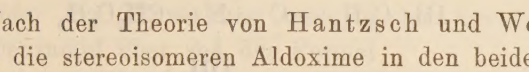
Die Konfiguration wird nach Hantzsch in derselben Weise, wie dies J. Wislicenus für Kohlenstoffverbindungen zuerst betont hat, durch den mutmasslichen, elektrischen Gegensatz zwischen positiven und negativen Atomen bezw. Atomgruppen bedingt; die sich als «Anziehung» bezw. «Abstossung» äussert. Schon Berzelius erklärte sich die Affinität der Elemente durch die elektrische Polarität ihrer Atome; von der Stärke der letzteren hängt nach ihm das Vereinigungsbestreben der Atome ab. — Hantzsch geht noch weiter und sagt: „Man wird geradezu von einer Platzfrage der Atome im Moleküle (cfr. C. Bischoffs Jahrb. d. Chem. für 1891, 135) reden dürfen, ja gewisse Konfigurationen werden deshalb unbegünstigt sein oder überhaupt nicht bestehen können, weil die betreffenden Gruppen nicht nebeneinander Platz finden, bezw. sich nicht so sehr nähern können, dass sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre gelangen.

Nach Hantzsch und Werner besteht eine Parallele mit den geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen, welche eine sogenannte Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen besitzen, und erblicken die wesentlichen Bedingungen für die Existenz der Stereoisomerie der Oxime in der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff.

V. Meyer und K. Auwers (Ber. 1890, II 3513) suchen die Ursache der nur an Oximen beobachteten Isomerieen in einer ganz besonders merkwürdigen Eigentümlichkeit ihrer Muttersubstanz (Hantzsch und Werner, Ber. XXIII 2403), dem Hydroxylamin, und stellen dementsprechend die stereoisomeren Oxime dar durch die räumlich zu denkenden Formeln mit Hydroxylgruppen oder, deren Wasserstoff nach verschiedenen Seiten abgelenkt ist.

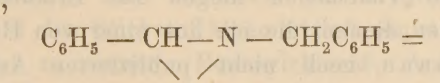


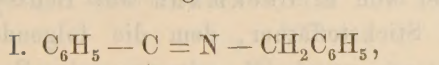
Nach der Theorie von Hantzsch und Werner können die stereoisomeren Aldoxime in den beiden bekannten Modifikationen



bestehen. Nach Hantzschs Nomenklatur bezeichnet man als Antialdoxime die von der ersten Formel, die letzteren als Synaldoxime.

W. Dollfuss (Ber. XXV 1908) hat sich mit einer systematischen Untersuchung der fetten und aromatischen Aldoxime befasst und festgestellt, ob bezw. wann dieselben in zwei bezw. nur einer Form auftreten, und zugleich auch die Konfiguration derselben nach der Methode von Hantzsch bestimmt. Ausser den angeführten Oximformeln haben speziell für die Benziloxime Minunni (Gaz. chem. 21, 113 — 136), Ad. Claus (Journal f. prakt. Ch. [2] 44, 312) und Nef (Ann. 270, 325 — 326) Formeln aufgestellt. Letztere möge hier noch erwähnt sein. Bei der Vereinigung von N-Benzylbenzaldoxim mit Phenylisocyanat muss eine mehrfache Verschiebung von Wasserstoff angenommen werden. Man könnte nach Beckmann und Fellrath (Ann. 273) sich denken, dass zunächst eine Hydroxylgruppe sich ausbildet,





II. $C_6H_5 - C \equiv N - CH_2C_6H_5$ (cfr. Ber. XXIII 3331),

$\qquad\qquad | $

$\qquad\quad OH$

oder

III. $C_6H_5 - \overset{\vee}{C} - N - CH_2C_6H_5$

$\qquad\qquad\qquad\qquad | $

$\qquad\qquad\qquad\quad OH$

auf welche dann Phenylisocyanat in bekannter Weise, aber mit darauffolgender Ringbildung einwirkt. Nach Beckmann und Fellrath erscheint es aber einfacher, dass der Ring durch direkte Einlagerung des Phenylisocyanats zu stande kommt.

$$CONC_6H_5 + C_6H_5 - CH - NC_7H_7 =$$

$$\diagdown \; \diagup$$

$$O$$

$$C_6H_5 - CH - NH - CH - C_6H_5$$

$$| \qquad\qquad\qquad |$$

$$O - CO - N - C_6H_5.$$

Nef hebt in der II. Formel mit fünfwertigem Stickstoff die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auf und giebt dadurch dem Kohlenstoff noch 2 freie Bindungen, wie es folgende Formel zeigt:

$$C_6H_5 - \overset{\vee}{C} - N - CH_2C_6H_5$$

$$|$$

$$OH.$$

Welche von den erwähnten Hypothesen den Vorzug verdient, ist zur Zeit noch nicht endgültig entschieden.

Einige Thatsachen mögen zur Erläuterung des Vorstehenden dienen, die ich aus einer von Herrn Prof. E. Beckmann noch nicht publizierten Arbeit entnehme. Der von E. Beckmann aus Benzsynaldoxim gewonnene Stickstoffäther, dem die folgende Formel zukommt:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle H}{/}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagdown\ \diagup}}{C}}-N-C_7H_7,$$

geht unter der Einwirkung umlagernder Agentien in Benzylbenzamid über von der Formel

$$\text{II.}\quad C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}=NC_7H_7$$

oder

$$\text{III.}\quad C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}C_7H_7;$$

dass der Benzyläther mit der Formel I identisch ist, geht daraus hervor, dass bei der Spaltung mit conc. HCl Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin resultiert. Nach der zweiten Formulierung würde Benzoësäure und Benzylamin zu erwarten sein. Dagegen könnte eine Verbindung von der folgenden Formel vorliegen:

$$C_6H_5C\equiv\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{N}-C_7H_7$$

oder

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle \uparrow}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \downarrow}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{N}C_7H_7,$$

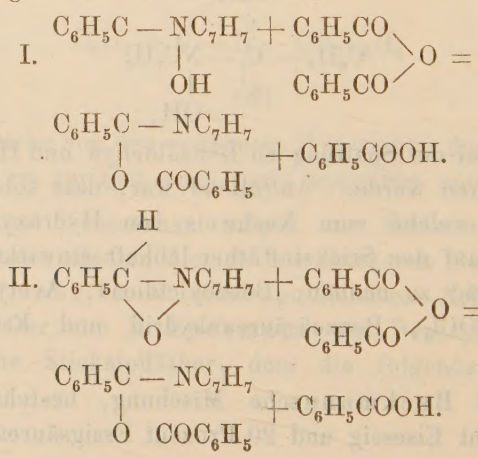
welche bei der Spaltung zu Benzaldehyd und Hydroxylamin führen würde. Auffallend war, dass solche Substanzen, welche zum Nachweis von Hydroxylgruppen dienten, auf den Stickstoffäther lebhaft einwirkten. Als solche sind zu nennen: Benzoylchlorid, Acetylchlorid, PCl_5, $POCl_3$, Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid.

Die Beckmannsche Mischung, bestehend aus 80 Prozent Eisessig und 20 Prozent Essigsäureanhydrid,

und Phenylisocyanat ist den vorhergehenden noch anzureihen. Die Säuren der angewandten Anhydride haben keine Umlagerung bewirkt. Während die Säurechloride nur eine Umlagerung, und zwar in Benzylbenzamid, bewirken, liefern Benzoësäure- und Essigsäureanhydrid ausser diesen das erste noch eine Benzoyl-, das zweite eine Acetylverbindung.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Säurechloriden und Anhydriden besteht darin, dass die Einwirkung der ersteren auf den Stickstoffäther bei gewöhnlicher, die der letzteren erst bei höherer Temperatur erfolgt. Von den Säurechloriden sind relativ sehr geringe Mengen nötig, um den Stickstoffäther in seiner ganzen Masse umzulegen. E. Beckmann erklärt diesen Vorgang durch die am Anfang der Reaktion stattfindende Molekularbewegung, infolge ihrer grösseren Intensität und geeigneteren Bewegungsform, wodurch weitere Kreise oder Nachbarmoleküle in Mitleidenschaft gezogen werden. Bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid lässt der Versuch nicht erkennen, ob eine Substitution oder Addition stattgefunden hat.

Die Einwirkung würde etwa nach folgenden Gleichungen ihren Verlauf nehmen.



Nachdem bisher nur der N-Benzylbenzaldoxim untersucht worden ist, so schien es von Interesse die Untersuchung auf solche Äther auszudehnen, die das eine Mal ein negatives Radikal, das andere Mal ein positives enthielten. Zu diesem Zwecke wurden gerade die beiden folgenden gewählt, nämlich das β-Benzylanisaldoxim mit dem negativen Radikal und das β-Benzylparanitrobenzaldoxim mit dem positiven Radikal.

Im Anschluss an die vorliegenden Thatsachen war Herr Prof. E. Beckmann so gütig, mir Gelegenheit zu geben, die Einwirkungsprodukte von Säurechloriden und Anhydriden auf die beiden erwähnten Äther näher zu studieren. In Folgendem sei es mir gestattet, meine Versuche sowie deren Resultate mitzuteilen.

Experimenteller Teil.

Das zu den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen angewandte β-Benzylanisaldoxim (im Nachfolgenden auch als Anisstickstoffäther bezeichnet) stellte ich nach den Angaben Beckmanns (Berl. Ber. XXIII 1689) dar. Den daselbst angegebenen Schmelzpunkt 106—107° kann man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol bis auf 111° erhöhen. Die Angaben für das als Ausgangsmaterial erforderliche β-Dibenzylhydroxylamin $(C_7H_7)_2NOH$ und dessen Oxydation mit Ferricyankali finden sich bei Behrend und Leuchs, Ann. 257. 223.

1. Versuche mit Benzoylchlorid.

Man löst in Benzol durch gelindes Erwärmen 1 g Anisstickstoffäther und fügt nach dem Abkühlen die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzu und überlässt dann die klare Lösung sich selbst. Nach kurzer Zeit

schon beobachtet man eine krystallinische Fällung; dieselbe bestand, wenn man unter Zimmertemperatur ging, aus dem Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers. Bei gewöhnlicher Temperatur oder gelindem Erwärmen bildet sich das Umlagerungsprodukt vom Smp. 131°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 161°. Die von Prof. E. Beckmann bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Stickstoffäther gemachte Beobachtung, dass die erst entstandene Fällung, welche aus dem Chlorhydrat bestand und bei 146° schmolz, nach einigen Stunden wieder in Lösung geht und an deren Stelle das benzoylfreie Umlagerungsprodukt, nämlich Benzylbenzamid, tritt, konnte bei dem Anisstickstoffäther nicht wahrgenommen werden. Frisch destilliertes Benzoylchlorid übt auf die Menge des ausgefallenen Chlorhydrats keinen Einfluss aus. Letzteres liefert bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron den unveränderten Anisstickstoffäther vom Smp. 107°. Die Menge des angewandten Benzoylchlorids lässt sich noch bedeutend vermindern, um dennoch eine vollständige Umlagerung herbeizuführen; so genügten 1—2 Tropfen nicht vollständig, dagegen 3 Tropfen = 0,0846 g um 1 g umzulagern. Ein angewandter grösserer Überschuss führte nicht zu einer Benzoylverbindung.

Analyse des Chlorhydrats:

0,1866 g Substanz gaben 0,0244 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
12,80 %.	12,97 %.

Analyse des Umlagerungsproduktes:

0,1994 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 12° und 728 mm.

0,1461 g Subst. gaben 0,4013 g CO_2 u. 0,0832 g H_2O.

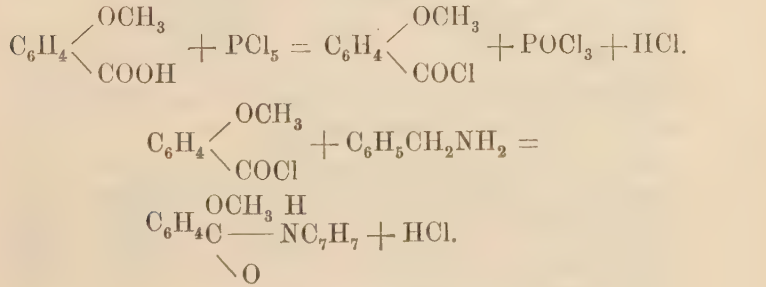
Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
C = 74,70 %,	74,94 %,
H = 6,23 %,	6,29 %,
N = 5,81 %.	6,24 %.

Molekulargewichtsbestimmung des Umlagerungsproduktes.

Gefriermethode: Eisessig. K = 39.

Gew. d. Lgsm.	Gew. d. Subst.	Ernied.	Ber.	Beob.
20,0332 g	1,0874 g	0,866	241	243,5.

Synthetisch ist das Chlorhydrat erhältlich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung von Anisstickstoffäther. Die Identität wurde durch Zusammenschmelzen festgestellt. Das Umlagerungsprodukt lässt sich auch synthetisch darstellen. Zu diesem Zwecke löst man durch gelindes Erwärmen äquimolekulare Mengen von Anissäure und Phosphorpentachlorid in Äther. Nach der Reaktion entfernt man durch Absaugen die Salzsäure und das Phosphoroxychlorid, welche nebenher sich gebildet haben. Das so rein erhaltene Anisoylchlorid wird mit Benzylamin versetzt. Die Einwirkung, die äusserst heftig erfolgt, mildert man durch Auflösen des Benzylamins in Äther. Nach Beendigung der Reaktion wird das Einwirkungsprodukt mit Wasser versetzt, auf dessen Zusatz das Anisbenzamid ausfällt, welches mit dem durch Umlagerung erhaltenen in jeder Beziehung übereinstimmte. Der Schmelzpunkt liegt bei 130,5°.



II. Versuche mit Benzoësäureanhydrid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Erhitzt man aber 1 Molekül Anisstick-

stoffäther mit 2 Molekülen Säureanhydrid in einem Reagensrohr mit eingesenktem Thermometer vermittelst eines Ölbades, so beobachtet man von 95° ab den Beginn der Reaktion; denn wenn man das Ölbad konstant auf 110° hält, so steigt das eingesenkte Thermometer rasch bis 147°, bleibt dann kurze Zeit konstant und nimmt dann nach und nach die Temperatur des Ölbades an. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem krystallinischen Gefüge, dann wurde es mit Äther ausgeschüttelt, und auf Zusatz von Petroläther fiel die Benzoylverbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte dieselbe den Schmelzpunkt 116°. Eine Probe, im Schmelzröhrchen erhitzt, lieferte eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit, die sich in Äther mit violetter Farbe löst, durch Zusatz von Säure in grün umschlägt und durch Alkali wieder rot wird.

Analyse der Benzoylverbindung:

0,2371 g Subst. gaben 0,6655 g CO_2 u. 0,1341 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3N$:	Gefunden:	
C = 76,81 %,	76,30 %,	76,55 %,
H = 5,51 %.	6,20 %.	5,78 %.

0,3794 g Substanz gaben bei 12° und 736 mm Druck 15,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
4,06 %.	4,48 %.

Molekulargewichtsbestimmung der Benzoylverbindung.

Gefriermethode: Eisessig. K = 39.

Gew. d. Lgsm.	Gew. d. Subst.	Erniedr.	Gefund.	Beob.
21,0730 g	0,6208 g	0,264°	343	345.

III. Versuche mit Acetylchlorid.

Letzteres wirkt bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ganz analog dem Benzoylchlorid. Lässt man mole-

kulare Mengen in Benzol gelöst auf einander einwirken, so entsteht, wenn man die Temperatur über 10° nicht gehen lässt, das Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 161°, welches bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron unveränderten Anisstickstoffäther liefert. Bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Erwärmen bildet sich das Umlagerungsprodukt vom Smp. 131°. Auch hier konnte die Beobachtung nicht gemacht werden, dass das erst entstandene Chlorhydrat nach einigen Stunden in Lösung geht, um dann dem Umlagerungsprodukt Platz zu machen. Geringe Mengen genügen auch hier wieder, um grössere Mengen des Anisstickstoffäthers in seiner ganzen Masse umzulagern. 4 Tropfen = 0,1026 g genügten, um $^1/_2$ g Äther umzulagern.

Analyse:

0,4579 g Substanz gaben 1,2487 g CO_2 und 0,2648 g H_2O und 0,3678 g Substanz gaben bei 15° und 739 mm Druck 19,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
C = 74,69 %,	74,38 %,
H = 6,23 %,	6,42 %,
N = 5,82 %.	6,00 %.

IV. Versuche mit Essigsäureanhydrid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet auch hier keine Einwirkung statt, selbst wenn man das Gemisch sich selbst überlässt. Erwärmt man hingegen 1 g Anisstickstoffäther mit der doppelten Menge Anhydrid versetzt ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, so löst der Anisstickstoffäther sich in dem Anhydrid auf zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt. Letztere werden mit Äther aufgenommen, zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure mit Ammoniumcarbonat geschüttelt und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein hellgrünes Öl, aus welchem durch

Verreiben mit Äther und Petroläther das bei 131° schmelzende Umlagerungsprodukt isoliert werden konnte. Das Öl erwies sich, wie die Analyse bestätigt, als die Acetverbindung, welche beim Erhitzen ebenfalls einen blauen Farbstoff lieferte.

Analyse der Acetverbindung:

0,4214 g Subst. gaben 0,2349 g H_2O u. 1,1141 g CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$ = 283:	Gefunden:
C = 72,08 %,	72,10 %,
H = 6,01 %,	6,19 %,
N = 4,94 %.	4,89 %.

0,4486 g Substanz gaben bei 10° und 729 mm Druck 19 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
4,94 %.	4,89 %.

Molekulargewichtsbestimmung der Acetverbindung.

Gefriermethode: Eisessig. K = 39.

Gew. d. Lgsm.	Gew. d. Subst.	Ernied.	Gefund.	Beob.
19,26 g	0,1822 g	0,1714	263	215.

Übergiesst man das Öl mit alkoholischem Natrium, so tritt sofort der Geruch nach Essigäther auf. Um die Menge der Acetverbindung quantitativ zu bestimmen, liess ich auf 4 g Anisstickstoffäther 3,5 g Essigsäureanhydrid einwirken und erhielt daraus annähernd 2,9 g Öl und 0,9 g Umlagerungsprodukt.

Analyse des letzteren:

0,1891 g Subst. gaben 0,1098 g H_2O u. 0,5159 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$ = 241:	Gefunden:
C = 74,69 %,	74,42 %,
H = 6,23 %,	6,40 %,
N = 5,81 %.	5,91 %.

0,1468 g Substanz gaben bei 19° und 741 mm Druck 7,6 ccm feuchten Stickstoff.

V. Versuche mit PCl_5 und $POCl_3$.

Phosphorpentachlorid wirkt schon in der Kälte äusserst lebhaft ein. Die Temperatur steigt so hoch an, dass es unmöglich ist, ein Einwirkungsprodukt zu isolieren. Erhitzt man nur 0,05 — 0,06 g PCl_5 mit $^1/_2$ g Anisstickstoffäther in Benzollösung kurze Zeit und schüttelt dann das ganze mit Sodalösung und Äther, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des letzteren ein in warzenförmigen Gebilden krystallisierender Körper vom Smp. 131°. Als Umlagerungsprodukt wurde er identifiziert durch Zusammenschmelzen.

Vermindert man die Menge PCl_5 noch mehr, z. B. auf 0,01 — 0,025, so findet keine vollständige Umlagerung mehr statt, sondern es entsteht ein Gemisch beider vom Smp. 103 — 104°. Die Versuche mit $POCl_3$ fallen ganz analog aus, denn bei Anwendung von weniger als 0,05 g Säurechlorid findet ebenfalls keine Umlagerung mehr statt, sondern es entsteht ein Gemisch von demselben Smp. wie vorher.

VI. Versuche mit HCl, Essigsäure und Beckmannscher Mischung.

Leitet man in eine Auflösung von Anisstickstoffäther in Benzol getrocknetes Salzsäuregas ein, so macht sich nach geraumer Zeit schon eine krystallinische Fällung bemerkbar, vom Smp. 167°, die aber bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron unveränderten Stickstoffäther liefert. Eine Umlagerung findet aber nicht statt, selbst wenn man die Benzollösung während des Einleitens im Sieden erhält. Werden 0,5 g Anisstickstoffäther mit 2,5 g Eisessig nach dem Sättigen mit Salzsäuregas im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt nach dem Abdunsten des Eisessigs ein in Täfelchen krystallisierender Körper auf vom Smp. 169°. Behandelt man letzteren mit

Na_2CO_3, so erhält man unveränderten Anisstickstoffäther zurück, Smp. 108°.

Wiederholt man diesen Versuch mit der Abänderung, anstatt Eisessig die Beckmannsche Mischung anzuwenden, so erhält man nach dem Abdunsten der betr. Mischung einen festen Rückstand, der bei der Behandlung mit alkoh. Kali einen Smp. von 121° hat, wahrscheinlich das noch nicht reine Umlagerungsprodukt. Wendet man nur die Hälfte genannter Mischung an, so findet keine Einwirkung statt.

VII. Versuche mit Alkohol.

Absoluter wie gewöhnlicher Alkohol bewirken keine Veränderung des Anisstickstoffäthers, selbst wenn während des Versuchs im geschlossenen Rohre 4 — 6 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Bei dem Stickstoffäther findet ebenfalls keine Einwirkung statt. Im Anschluss an diese Beobachtungen teilt E. Beckmann (Ber. XXII 1886) mit, dass β-Benzaldoxim bei Berührung mit Alkohol selbst in der Kälte bald ölig wird. Beim Sieden einer ätherischen Lösung findet die Umlagerung ebenfalls statt. Anwesenheit geringer Mengen Alkohol und Wasser beschleunigen dieselbe.

V. Meyer und K. Auwers (Ber. XX 713) geben an, einmal aus γ-Dioxim neben β-Dioxim eine geringe Menge α-Dioxim erhalten zu haben, nämlich beim Erhitzen der alkoh. Lösung des γ-Dioxims im geschlossenen Rohre auf 100°.

Ad. Claus (Journal für prakt. Chem. N. F. Bd. 44, 322) konnte bei der Wiederholung des Versuchs das Auftreten der α-Verbindung nicht bestätigen und erklärt sich die Entstehung derselben dadurch, dass von V. Meyer und K. Auwers nicht ganz reines β-Dioxim verwendet wurde.

VIII. Versuche mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Lässt man wieder molekulare Mengen von Benzoylchlorid und Anisstickstoffäther in Benzollösung auf einander einwirken (wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren in Äther wurde als Lösungsmittel Benzol verwandt), so zeigt sich bald eine krystallinische Fällung; dieselbe besteht aus dem Chlorhydrat, wie der Schmelzpunkt 161° ergeben hat. Die Entstehung des Chlorhydrats kann man sich dadurch erklären, dass freie Salzsäure in dem Benzoylchlorid enthalten war oder der Benzoylrest in den Anisstickstoffäther eingetreten ist, und dann kann man auch annehmen, dass die aus dem Benzoylchlorid abgespaltene Salzsäure vom unveränderten N-Äther zurückgehalten wird, oder endlich, dass eine Zersetzung infolge von Luftfeuchtigkeit die Veranlassung giebt. Die zweite Fällung ist von der anfangs der Arbeit beschriebenen ganz verschieden und ist nur auf Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Das zuerst ausgefallene Chlorhydrat schmilzt bei 160° unter starkem Aufschäumen und liefert bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron unveränderten Anisstickstoffäther. Giesst man nun von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther hinzu und lässt letzteren an der Luft verdunsten, so fällt weiteres Chlorhydrat vom gleichen Schmelzpunkt aus; trotzdem sind beide nicht identisch, denn bei der Behandlung der zweiten Fällung mit kohlensaurem Natron entsteht ein öliger Körper, aus dem durch fortgesetztes Verreiben mit Äther und Petroläther das bei 131° schmelzende Umlagerungsprodukt hat isoliert werden können.

Nach vollständiger Entfernung der letzteren ist das Öl rein. Beim Übergiessen mit alkoh. Natronlauge tritt der charakteristische Geruch nach Äthylbenzoat auf, besonders stark auf Zusatz von Wasser. Versetzt man einige Tropfen des Öles mit conc. HCl, so erhält man

das Chlorhydrat vom Smp. 161°. Erhitzt man das Öl mit Benzoylchlorid im Überschuss bis zum Sieden, so entweicht zunächst HCl, und nach dem Schütteln mit kohlensaurem Natron und Äther kann durch Zusatz von Petroläther aus letzterem nach dem Abdunsten des Äthers ein in tafelförmigen Gebilden, scheinbar dem rhombischen System angehörend, krystallisierender Körper vom Smp. 98° erhalten werden. Behandelt man letzteren wieder mit alkohol. Natronlauge, so tritt wiederum der Geruch nach Äthylbenzoat auf; auf Zusatz von Wasser entsteht eine klare Flüssigkeit, aus welcher durch Einleiten von Kohlensäure ein weisser Körper ausfällt, der nach dem Waschen mit Wasser und Aufnahme in Äther nach dessen Verdunsten, in absolutem Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid eine intensivrote Farbe liefert. Das anfangs flüssige Öl erstarrt nach einigen Wochen zu einem krystallinischen Gefüge.

IX. Versuche mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

In ganz analoger Weise wie Benzoylchlorid wirkt Acetylchlorid bei Luftfeuchtigkeit; denn hier tritt auch auf Zumischen des Chlorids die Abscheidung des Chlorhydrats ein vom Smp. 161°. Giesst man wieder von der ersten Fällung ab, so scheidet sich im Filtrat auf Zusatz von Petroläther weiteres Chlorhydrat aus, das bei der Behandlung mit Na_2CO_3 ein leicht flüssiges Öl liefert, aus dem dann durch fortgesetztes Verreiben mit Äther und Petroläther ein Körper vom Smp. 129° hat isoliert werden können, welcher mit dem Umlagerungsprodukt identisch ist. Alkoholische Natronlauge entwickelt aus dem Öl den Essigäthergeruch. Kocht man das Öl mit Acetylchlorid im Überschuss, fügt Natriumalkoholat hinzu, so tritt abermals der Essigäthergeruch auf, und aus der ätherischen Lösung erhält man ein Öl, welches aber bald fest wird. Letzteres gab mit

Eisenchlorid in alkoholischer Lösung ebenfalls die blutrote Färbung. Lässt man das Lösungsmittel nicht an der Luft verdunsten, sondern saugt dasselbe im nicht getrockneten Luftstrom ab, so erhält man kein Chlorhydrat, bezw. sehr wenig, dagegen ausschliesslich das Umlagerungsprodukt. Die Ausbeute an Öl ist hierbei sehr gering.

Zur Umlagerung des β-Benzylparanitrobenzaldoxims.

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie beim β-Benzylanisaldoxim. Die Angaben zur Darstellung des β-Benzylparanitrobenzaldoxims finden sich (L. Ann. 254) bei Behrend und Leuchs.

I. Versuche mit Benzoylchlorid.

Löst man molekulare Mengen beider in Benzol, so tritt nach kurzer Zeit schon eine krystallinische Fällung ein, bestehend aus dem Chlorhydrat des Nitroäthers vom Smp. 124°.

Synthetisch stellt man es dar durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine Benzollösung: der Schmelzpunkt liegt bei 124°, ist aber nicht scharf; bei 131° schmilzt die Substanz unter Zersetzung und Gasentwicklung. Durch kohlensaures Natron entsteht wieder der Nitroäther vom Smp. 118°.

Analyse des Chlorhydrats:

0,1979 g Substanz gaben 0,0977 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3HCl$:	Gefunden:
12,13 %.	12,21 %.

Frisch destilliertes Benzoylchlorid (Sdp. 194) hat auf die ausgefallene Menge Chlorhydrat keinen Einfluss. Über die Fällung, die bei Gegenwart von Feuchtigkeit eintritt, wird später die Rede sein. Filtriert man das Chlorhydrat ab, so tritt bald eine neue Fällung ein, welche das benzoylfreie Umlagerungsprodukt vom Smp. 148° darstellt. Der hohe Schmelzpunkt deutete auf eine Benzoylverbindung hin. Eine Molekulargewichtsbe-

stimmung nach der Gefriermethode wie nach der Siedemethode (für erstere diente Eisessig, für letztere Alkohol) ergab ein viel zu niedriges Molekulargewicht; mehrere Analysen bewiesen, dass die schneeweisse Substanz dennoch nicht analysenrein war, denn sie zeigte sich stark Cl-haltig.

Die Behandlung mit Na_2CO_3 lieferte das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143°. Der 148° Körper schmolz unter starkem Aufschäumen. Verwendet man reine und ganz trockene Materialien, so lässt sich ebenfalls die Menge des angewandten Säurechlorids vermindern, um dennoch eine vollständige Umlagerung hervorzurufen.

II. Versuche mit Benzoësäureanhydrid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Erst beim Erwärmen tritt Reaktion ein. Die Anordnung des Versuchs war genau dieselbe wie beim Anisstickstoffäther. Hält man das Ölbad auf 110° konstant, so steigt das Thermometer in der reagierenden Mischung auf 159°. Nach dem Erkalten erstarrte das Substanzgemisch zu einem krystallinischen Gefüge. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Fällen mit Petroläther resultierte ein Körper, der nach dem Umkrystallisieren den Smp. 143—144° zeigte.

Das Filtrat lieferte nach dem Abdunsten des Äthers und nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unverändertes Benzoësäureanhydrid vom Smp. 42°. Beim Übergiessen der Substanz mit alkoh. Natronlange konnte der Geruch nach Äthylbenzoat nicht wahrgenommen werden. Von Interesse schien es, ob nicht dennoch vor der Umlagerung, also bei niederer Temperatur, ein Produkt fassbar sei, welches vielleicht durch substituierende Wirkung oder durch Addition von Benzoësäureanhydrid entstände. Der folgende Versuch beweist, dass das nicht der Fall ist. Erhitzt man nämlich das

Substanzgemisch zu gleichen Teilen im Chloroformdampf (61°) 4—5 Stunden lang und schüttelt dann mit Äther aus, so erhält man das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143°. Die ätherische Lösung bestand wieder nach dem Abdunsten aus unverändertem Benzoësäureanhydrid. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen entstand kein Farbstoff, sondern der Inhalt färbte sich unter Verpuffung stark braun.

Analyse des Umlagerungsproduktes.

0,2656 g Subst. gaben 0,6372 g CO_2 u. 0,1163 g H_2O und 0,2948 g Subst. gaben bei 19° und 739 mm Druck 28,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 65,62 %,	65,44 %,
H = 4,69 %,	4,86 %,
N = 10,94 %.	10,84 %.

Zu dem Umlagerungsprodukt kann man auch auf synthetischem Wege gelangen, indem man ein Molekül p-Nitrobenzoësäure in Benzollösung mit PCl_5 versetzt. Nebenher bilden sich Salzsäure und $POCl_3$, deren Entfernung man durch Absaugen bewirkt. Zu dem so rein erhaltenen p-Nitrobenzoylchlorid fügt man Benzylamin, das man wegen der heftigen Reaktion zweckmässig in Äther löst, bis zur alkalischen Reaktion. Es bilden sich hiebei zwei Körper, die man durch Extraktion mit Äther trennt. Die ätherische Lösung wird abgedunstet, und es hinterbleibt ein Körper vom Smp. 142,5°, dessen Identität durch das Zusammenschmelzen festgestellt wurde.

III. Versuche mit Acetylchlorid.

Bei Ausschluss von Feuchtigkeit wirkt das Acetylchlorid ganz analog dem Benzoylchlorid. Eine Lösung von 1 Teil Nitroäther in Benzollösung giebt auf Zusatz von 1 Teil Acetylchlorid eine krystallinische Fällung vom Chlorhydrat des Nitroäthers. Smp. 120°. Nach

Abdunsten der Benzollösung wird das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143° erhalten. Ein Acetylprodukt war nicht fassbar, ebenso traten Nebenprodukte nicht auf.

IV. Versuche mit Essigsäureanhydrid.

Mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Umlagerung weit rascher und glatter. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Erhitzt man hingegen beide Substanzen, zu gleichen Teilen gemischt, kurze Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich der Nitroäther zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit in dem Essigsäureanhydrid auf. Nach dem Erkalten erstarrt diese zu langen Nadeln. Dieselben werden in Äther gelöst, zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure wird die ätherische Lösung mit Ammoniumcarbonat versetzt, dann mit Wasser gewaschen und der Äther abgedunstet. Der Rückstand schmolz bei 143°; durch Zusammenschmelzen wurde die Identität festgestellt. Ein Öl konnte nicht isoliert werden, selbst nicht bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron.

V. Versuche mit PCl_5 und $POCl_3$.

Ersteres wirkt in der Kälte auf den Nitroäther heftig ein. Ein Einwirkungsprodukt konnte nicht isoliert werden, weil die Temperatur zu hoch ansteigt. Befinden sich beide Substanzen in Lösung, so findet Einwirkung statt, die durch kurzes Erwärmen beschleunigt wird. Nach dem Erkalten schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Na_2CO_3 und Äther; dann hinterlässt dieser beim Abdunsten das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143°.

Mit $POCl_3$ findet die Umlagerung nicht so leicht statt. Lässt man beide Substanzen zu gleichen Teilen in Benzollösung einwirken, so erhält man ein Gemisch vom Smp. 115°; vermindert man die Menge $POCl_3$ auf 0,1 g, dann kann man ein Einwirkungsprodukt erhalten, welches durch Extrahieren mit Äther vollständig rein wird. Smp. 143°.

VI. Versuche mit HCl, Essigsäure und Beckmannscher Mischung.

Salzsäuregas führt das in Benzol gelöste β-Benzylparanitrobenzaldoxim in das Chlorhydrat vom Smp. 124° über. Selbst wenn man die Benzollösung während des Einleitens im Sieden erhält, so gelingt es nicht, ein Umlagerungsprodukt zu fassen. Ein Teil des ausgefallenen Chlorhydrats geht wieder in Lösung. Erhitzt man 1 g Nitroäther, in der 5fachen Menge Eisessig gelöst, nach dem Sättigen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre 1 Stunde auf dem Wasserbade, so findet keine Einwirkung statt. Dehnt man die Dauer des Erhitzens auf 6 — 7 Stunden aus, dann erhält man das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143°. Wendet man statt Eisessig die Beckmannsche Mischung an, dann erhält man schon nach 1stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf dem Wasserbade das Umlagerungsprodukt vom Smp. 143°.

VII. Versuche mit Alkohol.

Auch Alkohol übt keine Wirkung aus, selbst wenn man 6 — 7 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt.

VIII. Versuche mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Molekulare Mengen von Benzoylchlorid und Nitroäther werden in Benzol gelöst. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit schied sich, obwohl frisch destilliertes Benzoylchlorid zur Verwendung kam, eine beträchtliche Menge Chlorhydrat vom Smp. 122° aus, welches bei der Behandlung mit Na_2CO_3 unveränderten Nitroäther vom Smp. 118° lieferte. Lässt man die Benzollösung nicht an der Luft verdunsten, sondern saugt dieselbe im trockenen Luftstrome rasch ab, so erhält man weniger Chlorhydrat, dagegen mehr Umlagerungsprodukt. Giesst man wieder von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther hinzu und lässt diesen an der Luft verdunsten,

so fällt weiteres Chlorhydrat aus, das aber mit dem ersten nicht identisch ist, denn Sodalösung macht daraus einen öligen Körper frei. Äther und Petroläther isolieren daraus durch Verreiben das Umlagerungsprodukt. Übergiesst man das Öl mit alkoh. Natronlauge, so tritt der Geruch nach Äthylbenzoat auf, besonders stark auf Zusatz von Wasser. Kocht man das Öl im Überschuss mit Benzoylchlorid, so entweicht HCl, und nach dem Schütteln mit Sodalösung und Äther kann auf Zusatz von Petroläther kein Körper isoliert werden, der mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung gab.

IX. Acetylchlorid in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Wendet man an Stelle von Benzoylchlorid Acetylchlorid an, so erhält man unter genau denselben Bedingungen dasselbe Chlorhydrat, welches bei der Behandlung mit Na_2CO_3 unveränderten Nitroäther lieferte. Behandelt man die zweite Fällung ebenfalls mit kohlensaurem Natron, so erhält man ein leicht flüssiges gelblich gefärbtes Öl, aus welchem alkohol. Natronlauge Essigäther entwickelt.

Kocht man das Öl mit Acetylchlorid im Überschuss bis zum Sieden, dann erhält man auf Zusatz von alkohol. Natronlauge wiederum Essigäthergeruch, und die Aufnahme in Äther liefert ein neues grünes Öl, welches mit Eisenchlorid die intensiv rote Färbung giebt.

Analyse des Öls: 0,4444 g gaben bei 26,5° und 738 mm Druck 32 ccm feuchten Stickstoff.

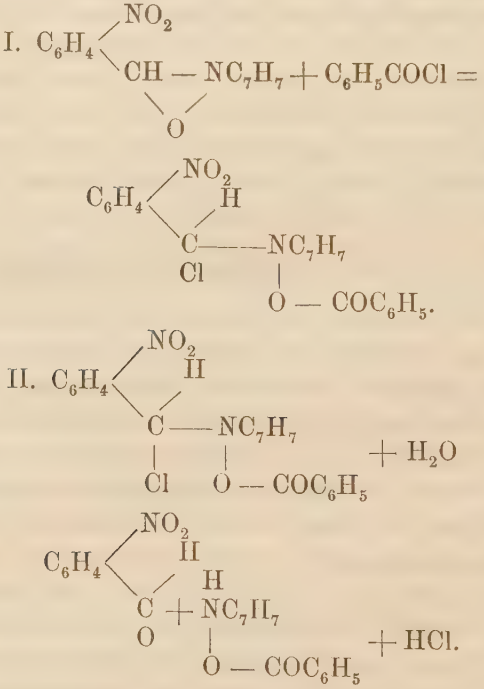
N gefunden:

7,73 %.

Die Wirkung der Luftfeuchtigkeit darf man sich wohl nicht so vorstellen, als ob freie HCl im Benzoylchlorid vorhanden wäre, welche die betreffenden Äther in ihre Komponenten, den entsprechenden Aldehyd und β-Benzylhydroxylamin, zu zerlegen vermag. Wahrscheinlicher ist anzunehmen, dass zunächst eine Anlagerung

von Benzoylchlorid stattfindet und der dadurch gelockerte Molekularkomplex der spaltenden Wirkung des Wassers anheimfällt.

Der Vorgang liesse sich etwa wie folgt ausdrücken:



Zusammenfassung.

Durch die vorhergehenden Versuche ist dargethan worden, dass freie Säuren die beiden untersuchten Äther unverändert lassen, während die Anhydride und Chloride dieser Säuren eine Überführung in das Amid, bezw. dessen Derivate, der beiden Äther bewirken.

Fernerhin ist bemerkenswert, dass die Säurechloride ein Benzylanisamid, bezw. Benzylnitrobenzamid, Benzolsäureanhydrid die Benzoylverbindung, aber nur des ersten Äthers, Essigsäureanhydrid die Acetverbindung, ebenfalls nur des ersten Äthers, und Anisamid bezw. Nitrobenzamid gleichzeitig liefern. Die beiden angeführten Säureanhydride lagern das β-Benzylparanitrobenzaldoxim nur um.

Es war auch unmöglich, Zwischenprodukte zu isolieren, da schon geringe Mengen Säurechlorid genügten, um grössere Massen der beiden Äther voll und ganz umzulagern, und die Reaktion sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzog. Von Bedeutung erscheint es, dass zwei, jedenfalls nahe verwandte Vorgänge, Umlagerung mit Benzoësäure- und Essigsäureanhydrid, insofern verschieden verlaufen, als bei geeigneter Temperatur bei Benzoësäureanhydrid nur die Benzoylverbindung, bei Essigsäureanhydrid, neben der Acetverbindung, Benzylanisamid resultiert. Man könnte sich vorstellen, dass bei Einwirkung von Benzoësäureanhydrid die Einlagerung mit der Umlagerung sich gleichzeitig vollziehe, während

bei Essigsäureanhydrid durch die Einlagerung andere Moleküle zur Umlagerung angeregt werden, ferner, dass die Reaktion eines Teiles der Moleküle, bezw. die dadurch entstehende Molekularbewegung, die übrigen in dem Sinne beeinflussen, dass sie in den stabileren Zustand übergeführt werden.

Ob die anfängliche Einwirkung eine substituierende ist, oder in einer Anlagerung besteht, lassen die Versuche unentschieden.